

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 3800294 A1

⑯ Aktenzeichen: P 38 00 294.9
⑯ Anmeldetag: 8. 1. 88
⑯ Offenlegungstag: 20. 7. 89

⑯ Int. Cl. 4:

C 07 C 125/073

C 08 K 5/16
C 09 K 15/24
// (C08K 5/16, 5:13,
5:34, C08L 77:00,
23:00) C09K 15/30

Deutsche Patent- und Markenamt

DE 3800294 A1

⑯ Anmelder:

Hüls AG, 4370 Marl, DE

⑯ Erfinder:

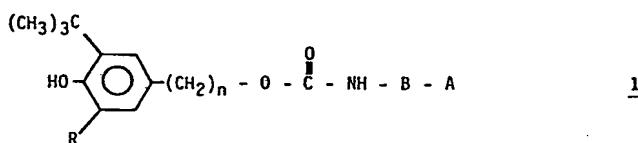
Schoenkaes, Udo, Dr., 4358 Haltern, DE; Haage,
Hans-Jürgen, 4690 Herne, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Urethanderivate von gehinderten Phenolalkoholen und damit stabilisiertes organisches Material

Die bekannten phenolischen Urethanstabilisatoren wirken nur über kurze Zeit stabilisierend bzw. sind relativ leicht flüchtig und daher nur beschränkt anwendbar.

Erfindungsgemäß werden phenolische Urethanderivate bereitgestellt, die durch Einsatz von höhernmolekularen Diisocyanat-Addukten mit Phenolalkoholen entstehen, sehr wirksam stabilisieren und der Formel 1



worin

R = geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₈-Alkyl oder Cycloalkyl

n = eine Zahl von 2 bis 12

B = das Kohlenstoffgerüst eines Diisocyanats sind entsprechend.

Die Verbindungen sind Stabilisatoren für organische Materialien.

DE 3800294 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft schwerflüchtige Urethanderivate von sterisch gehinderten Phenolen und deren Verwendung als Stabilisatoren für organische Materialien.

Organische Materialien unterliegen der Oxidation durch Luftsauerstoff. Die Alterung führt zu Sauerstofffunktionalisierungen, Abbaureaktionen und Vernetzungen, sie verschlechtert die Eigenschaften der Materialien und verringert die Lebensdauer der Produkte.

Die antioxidative Wirksamkeit von phenolischen Verbindungen, die in Nachbarschaft zur Hydroxygruppe Alkylsubstituenten tragen, ist seit langem bekannt. Schon geringe Mengen dieser Substanzen reichen aus, um die Stabilität von organischen Materialien gegenüber Sauerstoff beträchtlich zu erhöhen. Die Wirkungsweise dieser Stabilisatoren ist in der einschlägigen Literatur beschrieben, beispielsweise von K. Schwarzenbach in Gächter/Müller, Kunststoff-Additive, Carl Hanser Verlag, München — Wien 1983.

Es sind auch bereits sterisch gehinderte phenolische Verbindungen mit Urethanbindungen bekannt.

So betrifft z. B. die GB-PS 12 90 848 Urethanverbindungen mit einer phenolischen Gruppe, als Ausgangskomponenten zur Herstellung werden Monoisocyanate eingesetzt.

Gemäß SU-PS 10 98 933 werden Bisurethane aus Diisocyanaten und sterisch gehinderten Phenolen hergestellt.

Die DE-OS 25 12 895 bezieht sich auf Urethanderivate von Mono- und Diisocyanaten.

Die vorstehend beschriebenen Verbindungen werden zur Stabilisierung von organischen Materialien eingesetzt. Sie haben jedoch den Nachteil, daß ihre stabilisierende Wirkung nur über kurze Zeit anhält. Einige Stabilisatoren sind relativ leicht flüchtig und daher in der Praxis nicht verwendbar, da sie sich bei erhöhten Verarbeitungstemperaturen bzw. während einer längeren Lagerung der stabilisierten Materialien verflüchtigen können.

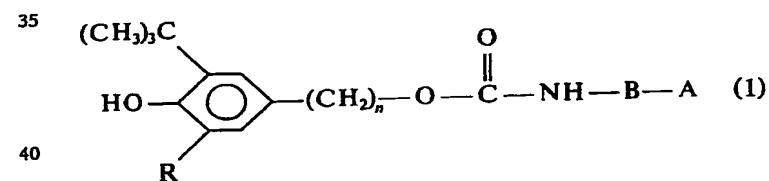
Es war Aufgabe der Erfindung, phenolische Urethanderivate bereitzustellen, die sich durch eine geringe Flüchtigkeit auszeichnen und gute Wirksamkeit bei der Stabilisierung von organischen Materialien zeigen.

Diese Aufgabe wurde durch den Einsatz von höhermolekularen Diisocyanat-Addukten zur Urethanbildung mit den Phenolalkoholen gelöst. Erfindungsgemäß werden

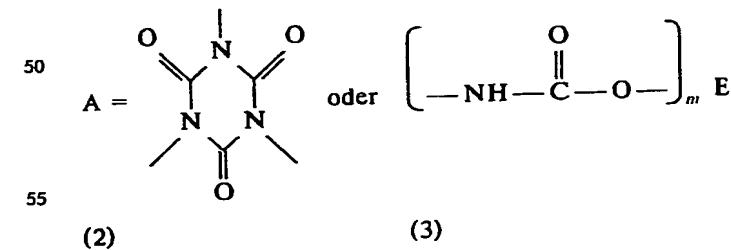
30 (a) Isocyanatoisocyanurate, die durch Trimerisierung von Diisocyanaten zugänglich sind, oder
 (b) Addukte von Diisocyanaten und mehrwertigen Alkoholen

verwendet.

Gegenstand der Erfindung sind daher Urethanderivate von gehinderten Phenolalkoholen der Formel 1



worin
 R = geradkettiges oder verzweigtes C₁—C₈-Alkyl oder Cycloalkyl
 45 n = eine Zahl von 2 bis 12
 B = das Kohlenstoffgerüst eines Diisocyanats,



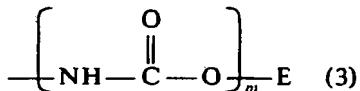
m = eine Zahl von 2 bis 4 und
 60 E = das Kohlenstoffgerüst eines aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen mehrwertigen Alkohols bedeutet.

Einzelne Reste R sind z. B. CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, i-C₄H₉, t-Amyl, C₆H₁₁, t-C₆H₁₃, i-C₈H₁₇. Bevorzugt sind Alkylreste, die in alpha-Stellung verzweigt sind, insbesondere t-C₄H₉. Falls A ein Isocyanurat der Formel 2 darstellt, ist B der organische Rest eines Diisocyanates, das unter geeigneten Bedingungen zur Trimerisierung fähig ist. Derartige Diisocyanate sind beispielsweise Hexamethylendiiisocyanat-1,6, 2,4-Toluylendiisocyanat, 2,4-Cumoldiisocyanat, 2,2,4-(2,4,4)-Trimethylhexamethylendiisocyanat-1,6 und 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat (Isophorondiisocyanat), das besonders bevorzugt ist. Auch Mischpolymerisate mit unterschiedlichen Brückengliedern B sind denkbar.

Falls A den Urethanrest der Formel 3 darstellt, repräsentiert B den organischen Rest eines Diisocyanates, wie sie beispielsweise von A.A.R. Sayigk in Stille/Campbell, High Polymers, Vol. 27, John Wiley and Sons Inc. 1972, beschrieben sind. Bevorzugte Diisocyanate sind Isophorondiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat-1,6 und 2,4-Toluylendiisocyanat. Isophorondiisocyanat ist als Isocyanatkomponente besonders bevorzugt.

Im Urethanrest der Formel 3

5



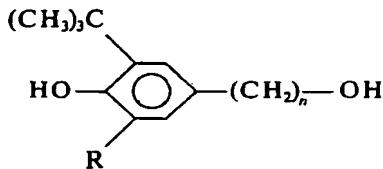
10

stellt m eine Zahl von 2 bis 4 und E das Kohlenstoffgerüst eines aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen mehrwertigen Alkohols dar. Als Di- oder Polyole für die Urethan-Addukte verwendbar sind beispielsweise Ethylen glykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Bis-(hydroxymethyl)-tricyclo (5,2,1,0^{2,6})decan (Digidol), 1,4-Bis(hydroxymethyl)-cyclohexan, Neopentylglykol, Trimethylolpropán und Pentaerythrit.

15

Die erfundungsgemäßen Verbindungen können auch sich bekannte Weise hergestellt werden, indem man einen Phenolalkohol der Formel 4

15

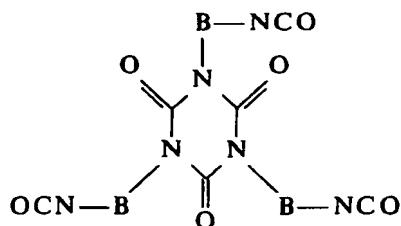


25

worin R ein geradkettiges oder verzweigtes C₁ – C₈-Alkyl oder Cycloalkyl und n eine Zahl von 2 bis 12 ist,

(a) mit einem Isocyanatoisocyanurat der Formel 5

30



35

in dem B der organische Rest des Diisocyanats ist, umgesetzt, oder
(b) eine Isocyanatgruppe eines Diisocyanats der Formel 6

40

OCN – B – NCO

45

mit einem mehrwertigen Alkohol der Formel 7

(E)_m – OH (m = 2, 3, 4)

50

umgesetzt, wobei B der organische Rest des Diisocyanats ist.

Die Reaktionspartner werden dabei vorzugsweise in solchen Gewichtsrelationen eingesetzt, daß auf eine OH-Gruppe des Polyols 2 NCO-Gruppen des Diisocyanats kommen.

55

Anschließend läßt man die verbliebenen Isocyanatfunktionen mit dem gehinderten Phenolalkohol 4 reagieren. Erfundungsgemäß kann das Diisocyanat auch zunächst mit dem Phenolalkohol 4 und dann mit dem mehrwertigen Alkohol 7 umgesetzt werden.

In beiden Fällen liefert die Reaktion ein statistisches Gemisch von Produkten, in dem die Urethanverbindung gemäß Formel 1 als Hauptkomponente enthalten ist.

Die Reaktion kann sowohl in der Schmelze als auch in organischen Lösungsmitteln erfolgen, die keine mit Isocyanaten reagierenden Reste enthalten.

60

Als Katalysatoren kommen metallorganische Verbindungen oder Carbonsäuresalze des Sn, Pb, Zn oder Mn in Frage. Beispiele für derartige Katalysatoren sind Di-n-butylzinnlaurat, Blei-(II)-octoat, Zinn-(II)-octoat und Zinkoctoat. Außerdem können tertiäre Amine, wie beispielsweise 1,4-Diazabicyclo [2,2,2]-octan (DABCO), allein oder in Mischung mit den zuvor genannten Verbindungen verwendet werden.

65

Der Temperaturbereich für die Umsetzung liegt bei 20 bis 200°C, in Lösung vorzugsweise bei 50 bis 100°C.

Die Ausgangsprodukte sind bekannt, teilweise im Handel erhältlich oder können in Analogie zu bekannten Verfahren hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich zum Stabilisieren von organischem Material, insbesondere von Kunststoffen und natürlichen und synthetischen Ölen.
Weiter Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der beanspruchten Verbindungen zum Stabilisieren von organischem Material.

5 Als organische Polymere, die durch die erfindungsgemäßen Verbindungen stabilisiert werden können, kommen z. B. in Betracht:

Polymere von Mono- und Diolefinen, wie Polyethylen niedriger oder hoher Dichte, lineares Polyethylen niedriger Dichte, Polypropylen, Polyisobutylen, Polybuten-1, Polymethylpenten-1, Polyisopren, Polybutadien sowie Copolymerisate von Mono- und Diolefinen oder Mischungen der genannten Polymeren;

10 Copolymerisate von Mono- oder Diolefinen mit anderen Vinylmonomeren, wie z. B. Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere oder Ethylen-Acrysäure-Copolymere; Polystyrol; Copolymere von Styrol oder alpha-Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, wie Copolymere aus Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Ethylmethacrylat, Styrol-Butadien-Ethylacrylat und Styrol-Acrylnitril-Methylacrylat;

15 Halogenhaltige Polymere, wie Polyvinylchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid sowie Copolymere mit den entsprechenden Monomeren; Polymere die sich von alpha-beta-ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate und Polymethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile; Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. deren Acrylderivaten oder Acetalen ableiten, wie Polyvinylalkohol oder Polyvinylacetat;

20 Polyurethan, Polyamide, Polyharnstoffe, Polyester, Polycarbonate und Polyethersulfone.
Ebenfalls von Interesse ist die Stabilisierung von natürlichen und synthetischen Ölen, beispielsweise Mineralölen, Fetten, Ölen und Wachsen.

Die Verbindungen der Formel 1 werden den Substraten in einer Konzentration von 0,005 bis 5 Gew.-%, berechnet auf das zu stabilisierende Material, einverlebt.

25 Vorzugsweise werden 0,01 bis 1,0, besonders bevorzugt 0,02 bis 0,5 Gew.-% der Verbindungen, berechnet auf das zu stabilisierende Material, eingearbeitet. Die Einarbeitung kann beispielsweise auch durch Einnischen mindestens einer der Verbindungen der Formel 1 und ggf. weitere Additive nach den in der Technik üblichen Methoden, vor oder während der Formgebung, oder auch durch Aufbringen der gelösten oder dispergierten Verbindungen auf das Polymere, ggf. unter nachträglichem Verdunsten des Lösungsmittels, erfolgen.

30 Falls es sich bei dem zu stabilisierenden Stoff um einen Kunststoff handelt, kann die betreffende Zusammensetzung noch weitere Additive enthalten, beispielsweise Costabilisatoren, Lichtstabilisierungsmittel, weitere Antioxidantien, Metalldesaktivatoren, antistatische Mittel, flammhemmende Mittel, Schmiermittel, Weichmacher, Vernetzungsmittel, Farbstoffe, Pigmente und Füllstoffe.

Als Costabilisatoren seien erwähnt:

35 Schwefel enthaltende Antioxidantien, wie zum Beispiel Dilaurylthiodipropionat, Dimyristylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Pentaerythrittetraakis-(beta-laurylthio-propionat), Pentaerythrittetraakis(beta-hexylthiopropionat) etc.; Phosphör enthaltende Verbindungen, wie zum Beispiel Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Distearylpenptaerylthrittdiphosphit, Tris-(2-tert.-butyl-4-methylphenyl)-phosphit, Bis-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-pentaerylthritdiphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-4,4'-bi-phenylenephosphit etc.

40 Lichtstabilisatoren, die zusammen mit den erfindungsgemäßen Verbindungen verwendet werden können, sind z. B. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benztriazole, 2-Hydroxybenzophenone, Arylester von Hydroxybenzoësäuren, alpha-Cyanoimidsäurederivate, Nickelverbindungen der Oxalsäuredianilid, ferner Verbindungen, die eine 2,2,6,6-Tetraalkylperidinylgruppe enthalten, wie z. B. Sebacinsäure-bis-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinylester, Sebacinsäure-bis-1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinylester, Poly-(N,beta-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin-bernsteinsäureester) oder Poly-[6-((1,1,3,3-tetramethylbutyl)-imino)-1,3,5-triazin-2,4-diy]2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)-imino]-hexamethylen-[4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)imino].

45 Weitere Antioxidatien, deren Zugabe ggf. vorteilhaft ist, können ebenfalls phenolischer Natur sein. In Frage kommen hier alkylierte Monophenole, Alkylen-Bisphenole, Ester und Amide der 3-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure etc. Als Beispiele seien angeführt: 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.-butyl-4-methylphenol), Octadecyl-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat, Pentaerithrit-tetrakis [3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)]-propionat etc.

50 Falls es sich bei dem zu stabilisierenden organischen Stoff um ein Öl handelt, kann die betreffende Zusammensetzung noch weitere Additive enthalten, beispielsweise Antikorrosionsmittel, Mittel zur Verbesserung der Viskosität, aschebildende und aschefreie Dispergiermittel, Pourpoint-Erniedriger, Metalldesaktivatoren, Höchstdruck-Zusatzmittel, Antiverschleißmittel und weitere phenolische Verbindungen mit antioxidativer Wirkung.

55 Die Herstellung und Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen wird in den folgenden Beispielen näher beschrieben.

60

A. Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

65 In eine Lösung aus 48,8 g IPDI-T 1890 (Isocyanatoisocyanurat des Isophorondiisocyanats mit einem NCO-Gehalt von 16,9%, Produkt der Hüls AG, Marl), 200 g Toluol und 0,20 g Di-n-butylzinndilaurat tropft man bei Raumtemperatur (RT) innerhalb von 20 min 52,9 g (0,2 mol) 3-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propanol-1 in 200 ml Toluol. Das Reaktionsgemisch wird 6,5 h auf 55 bis 60°C erhitzt. Der beim Abziehen des Lösungsmittels

verbleibende Feststoff kann aus Methanol/Wasser umgefällt werden.

Schmp.: 117 – 120°C

IR-spektroskopisch ist kein freies NCO mehr nachzuweisen.

Beispiel 2

5

Verwendet man bei sonst gleicher Arbeitsweise wie in Beispiel 1 eine äquivalente Menge 6-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-hexanol-1 als Alkoholkomponente, erhält man das entsprechende Urethanderivat mit einem Schmelzpunkt von 72 bis 78°C.

10

Beispiel 3

10

In einer Lösung von 33,3 g (0,15 mol) Isophorondiisocyanat, 130 g Toluol und 0,03 g Di-n-butylzinndilaurat gibt man bei RT 6,7 g (0,05 mol) Trimethylolpropan. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 1 h auf 60°C erwärmt. Bei RT tropft man 41 g (0,15 mol) 3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propanol-1 in 165 g Toluol zu und röhrt das Reaktionsgemisch 5 h bei 70°C. Beim Abziehen des Lösungsmittels erhält man das Produkt als weißen Feststoff.

15

Schmp.: 97 – 99°C

IR-spektroskopisch ist kein freies NCO mehr nachzuweisen.

20

Beispiel 4

20

Verwendet man bei der im Beispiel 3 beschriebenen Arbeitsweise eine äquivalente Menge 2,2,4-(2,4,4-)Trimethylhexamethylendiisocyanat-1,6 (Isomerengemisch) als Isocyanatkomponente, erhält man das entsprechende Urethanderivat mit einem Schmelzpunkt von 50-bis 52°C.

25

Beispiel 5

30

In einer Lösung aus 35,6 g (0,16 mol) Isophorondiisocyanat, 140 g Toluol und 0,02 g Di-n-butylzinndilaurat tropft man bei RT 42,3 g (0,16 mol) 3-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propanol-1 in 165 ml Toluol. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 1 h bei 60°C gerührt. Bei RT gibt man 5,7 g (0,043 mol) Pentaerythrit zu und erhitzt 10 h auf 60°C. Beim Abziehen des Lösungsmittels erhält man das Produkt als weißen Feststoff.

35

Schmp.: 93 – 95°C

IR-spektroskopisch ist kein freies NCO mehr nachzuweisen.

40

Ersetzt man in diesem Beispiel die Alkoholkomponente durch eine äquivalente Menge eines Alkohols der Tabelle I und arbeitet in Chloroform als Lösungsmittel, erhält man bei sonst gleicher Arbeitsweise die entsprechenden Urethane mit den angegebenen Schmelzpunkten.

Tabelle I

Beispiel Nr.	Alkoholkomponente	Schmelzpunkt des Reaktionsproduktes
6	Dicidol	70 – 72°C
7	Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan	63 – 66°C

45

50

B. Anwendungsbeispiele

B. 1. Prüfung der Langzeitstabilität von Polypropylen

55

0,1% Calciumstearat enthaltendes Polypropylen (z. B. VESTOLEN P 5200-Pulver, Hüls AG) wird mit 0,1% der in der Tabelle II angegebenen Antioxidantien in einem Schnellmischer homogenisiert, mit einem Einwellenextruder strangextrudiert und granuliert. Aus dem Granulat werden bei 210°C Probekörper vom Format 100 x 10 x 1 mm gepreßt und bei 145°C in einem Umluftwärmeschrank bei geschlossener Frischluftzufuhr gelagert. Gemäß DIN 53 383 wird als Oxidationsstabilitätszeit die Zeit bis zum Eintreten der sogenannten lokalen Versprödung ermittelt.

60

Einige Beispiele sind in der Tabelle II zusammengefaßt.

65

Tabelle II

	Stabilisator aus Beispiel	Oxidationsstabilitätszeit [d]
5	1	9
	3	9
	4	10
	5	10
	6	14
10	ohne Stabilisator	< 1

Wenn man in der oben beschriebenen Prüfung zusätzlich zu dem phenolischen Antioxidans 0,1% Distearyltiodipropionat und 0,1% Tris-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-phosphit in das Polymere einarbeitet und den Test unter identischen Bedingungen durchführt, erhält man die in der Tabelle III angeführten Ergebnisse.

Tabelle III

	Stabilisator aus Beispiel	Oxidationsstabilitätszeit [d]
20	1	44
	3	46
	5	44
	6	49

B.2. Prüfung der Verarbeitungsstabilität von Polypropylen

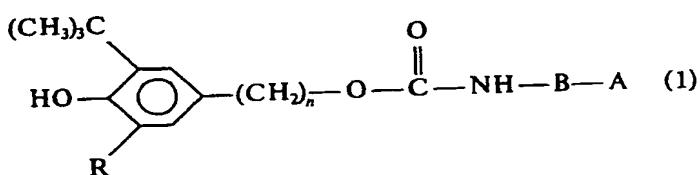
0,1% Calciumstearat enthaltendes Polypropylen (z. B. VESTOLEN P 5200-Pulver, Hüls AG) wird mit 0,1% des im Beispiel 1 beschriebenen Stabilisators in einem Schnellmischer homogenisiert, mit einem Einwellenextruder bei 250°C strangextrudiert und granuliert. Das Granulat wird weiteren fünf Extrusionspassagen unterworfen. Nach jeder Extrusionspassage wird eine Granulatprobe entnommen und deren Schmelzindex MFI-190/5 (g/10 min) nach DIN 53 735 gemessen.

Tabelle IV

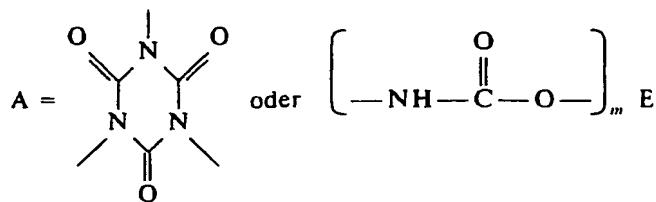
	Stabilisator aus Beispiel	Schmelzindex [g/10 min] nach Extrusionspassage Nr.				
		1	2	3	4	5
40	1	7,2	10,0	14,5	18,1	22,7
	ohne Stabilisator	26,2	56,0	140,0	—	—

Patentansprüche

1. Urethanderivate von gehinderten Phenolalkoholen der Formel 1



worin
 R = geradkettiges oder verzweigtes C₁–C₈-Alkyl oder Cycloalkyl
 n = eine Zahl von 2 bis 12
 B = das Kohlenstoffgerüst eines Diisocyanats,



(2)

(3)

5

10

 $m =$ eine Zahl von 2 bis 4 und

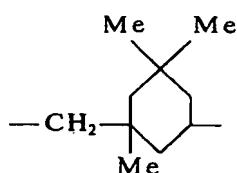
E = das Kohlenstoffgerüst eines aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen mehrwertigen Alkohols bedeutet.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, in denen R eine Methyl- oder tert.-Butylgruppe bedeuten.

15

3. Verbindungen gemäß Anspruch 1, in denen $n = 3$ ist.

4. Verbindungen gemäß Anspruch 1, in denen B den cycloaliphatischen KW-Rest



20

25

von Isophorondiisocyanat darstellt.

5. Verwendung der Verbindungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 zum Stabilisieren von organischem Material.

30

6. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 5 zum Stabilisieren von Polymeren.

7. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 6 zum Stabilisieren von Polyolefinen und Polyamiden.

35

40

45

50

55

60

65

— Leerseite —